Die Reaktion von Perkin

in der Fettreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER - WILHELMS - UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

C. F. AUGUST SCHNEEGANS

aus Strassburg.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

Schlauchgasse, 5.

1884.

SEINEM LIEBEN VATER

in Dankbarkeit gewidmet.

Der Verfasser.

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg, auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Fittig ausgeführt.

Ich spreche hiermit meinem hochverehrten Lehrer für den mir im Laufe dieser Arbeit so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen innigen und bleibenden Dank aus.

In einer im Jahre 1877 erschienenen umfangreichen Arbeit beschrieb Perkin[1] eine einfache synthetische Darstellungsmethode der Zimmtsäure. Dieselbe hatte er durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Benzaldehyd, essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhalten.

$$C_6H_5 - CHO + CH_3 - COOH = C_6H_5 - CH = CH - COOH + H_2O.$$

Indem er andere Aldehyde mit verschiedenen Natriumsalzen und den entsprechenden Anhydriden erhitzte, gelang es ihm auf demselben Wege eine Anzahl von Säuren darzustellen. Seitdem hat sich die Zahl der so gewonnenen Säuren noch vergrössert, zumal die Reaktion bei Anwendung zweibasischer Säuren auf dieselbe Weise vor sich geht.

Der Verlauf der Reaktion ist von Fittig, der Ansicht von Perkin entgegen, so erklärt worden, dass sich zuerst durch Condensation zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz eine Oxysäure bildet, aus welcher durch Wasserabspaltung die ungesättigte Säure entsteht:

$$C_6H_5 - CHO + CH_3 - COOH = C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - COOH$$

$$C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - COOH = C_6H_5 - CH = CH - COOH + H_2O.$$

[1] Journal of the Chemic. Soc. 1877. 1. 388.

Diese Anschauungsweise ist seitdem durch zahlreiche Versuche bestätigt worden.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Fittig unternahm ich nun die Einwirkung ein- und zweibasischer Säuren auf Aldehyde der Fettreihe zu studiren und so die Reaktion, die, in der aromatischen Reihe, der Ausgangspunkt so wichtiger Untersuchungen geworden war, in der Fettreihe auszuführen.

Diese Aufgabe hatte sich schon Claisen[1] gestellt; derselbe gelangte jedoch nach vielen Versuchen, bei welchen er auf Gemenge von Aldehyd oder Acetal mit Essigsäure, Essigæther und Essigsäureanhydrid wasserentziehende Mittel einwirken liess, nicht zum gewünschten Resultate. Erst als er statt der Essigsäure den Acetessigæther anwandte, gelang es ihm, das gewöhnliche Aldehyd mit demselben unter Wasseraustritt zu vereinigen:

$$\begin{array}{l} CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 \\ \qquad\quad OH-C-CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3-CO-C-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad CH-CH_3+H_2O. \end{array}$$

Kurz nach Beginn folgender Untersuchungen zeigte Crismer[2], dass sich Acetaldehyd mit Malonsäureæther, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, zu Aethylidenmalonsäureæther condensire:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} O \\ \;\diagdown \\ \quad C-CH_3 \\ \;/ \\ H \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C=CH-CH_3+H_2O \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

1 Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 345, und Ann. d. Chem. 218, 170.

2 Mémoires de l'Académie de Belg. 36, 1882.

und dass unter gleichen Bedingungen aus Acetaldehyd und Malonsäure, Crotonsäure enstehe:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \end{array} + CH_3 - CHO = CH_3 - CH = CH - COOH + CO_2 + H_2O$$
$$\begin{array}{l} | \\ COOH. \end{array}$$

T. Komnenos[1] wiederholte die Versuche von Crismer und fand dass die Reaktion zum Theil noch in anderer Richtung verläuft, indem sich neben der Crotonsäure eine zweibasische, der Oxalsäurereihe angehörige Säure bildet, die er Aethylidendiessigsäure nannte:

$$CH_3 - CH \begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ CH_2 - COOH. \end{array}$$

Bei Anwendung von Malonsäureæther erhielt er dem entsprechend einen Aethylidendimalonsäureæther:

$$CH_3 - CH \begin{array}{l} CH\ (COOC_2\ H_5)_2 \\ CH\ (COOC_2\ H_5)_2. \end{array}$$

Die Bildung dieser beiden letzten Säuren beruht jedoch auf secundären Processen, die mit der Hauptreaktion nichts gemein haben.

Dieselben Versuche führte Komnenos mit Propionaldehyd aus.

Es ist diesen Chemikern jedoch nicht gelungen, Condensationen von Aldehyden mit einbasischen Säuren nach Analogie der Perkin'schen Synthese zu bewerkstelligen. Crismer behauptet selbst: «Les aldéhydes de la série grasse ne réagissent qu'avec des atomes de carbone, portant soit deux groupes carboxyles, soit un carbonyl et un groupe carboxyle.»

[1] Ann. 218, 145.

Diese Schlussfolgerung ist jedoch nicht ganz richtig. Die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen vielmehr, dass Condensationen mit einbasischen und zweibasischen Säuren, die den Bedingungen von Crismer nicht entsprechen, auch stattfinden.

Es soll hier zuerst der Verlauf der Reaktion bei Anwendung einer einbasischen Säure, der Essigsäure, beschrieben werden. Zum Vermeiden der bei den kohlenstoffärmeren Aldehyden so leicht eintretenden Polymerisationen, schien es zweckmässig das Oenanthol $C_7 H_{14} O$, welches sich leicht in grösseren Mengen darstellen lässt, anzuwenden. Durch Condensation desselben mit essigsaurem Natrium sollte, wie folgende Formeln versinnlichen, eine ungesättigte Säure $C_9 H_{16} O_2$ der Acrylsäurereihe angehörend, entstehen.

$$C_6 H_{13} - CHO + CH_3 - COOH = C_6 H_{13} - CH = CH - COOH + H_2 O.$$

I.

Einwirkung von essigsaurem Natrium auf Oenanthol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Das Oenanthol wurde nach den Angaben von Erlenmeyer und Sigel[1] durch Destillation von Ricinusöl gewonnen.

Das rohe Destillat wurde durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium in die Disulfitverbindung übergeführt und diese mit einer wässerigen Lösung von Soda destillirt. Nach dem Trocknen über entwässertem schwefelsaurem Natrium siedete das Aldehyd constant bei 154°.

[1] Ann. d. Chem. 176, 342.

Ein Gemisch gleicher Moleküle von Oenanthol, trocknem essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid wurde während 30 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 160°-170° erhitzt. Nach dem Erkalten enthielten die Röhren eine gelbbraune feste Masse und zeigten beim Oeffnen starken Druck, der, wie durch Leiten des entweichenden Gases durch Kalkwasser nachgewiesen wurde, von Kohlensäure herrührte.

Der Röhreninhalt wurde nun mit Wasser versetzt, wobei sich das überschüssige essigsaure Natrium auflöste und eine dunkelbraungefärbte Oelschicht abschied. Dieselbe wurde in Aether aufgenommen und von der wässerigen Lösung durch Ausschütteln getrennt. Diese enthielt nur Essigsäure und essigsaures Natrium, welches durch Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes wieder gewonnen wurde. Das abgehobene Oel wurde nun zur Neutralisation der darin enthaltenen Säure mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt. Dabei fand geringe Kohlensäureentwickelung statt. Das ungebundene Oel wurde mittelst Aether ausgeschüttelt und die alkalische Lösung mit Salzsäure stark angesäuert. Es wurde dadurch ein farbloses leichtes Oel gefällt, welches in Aether aufgenommen wurde. Derselbe hinterliess nach dem Abdestilliren geringe Mengen einer öligen schwach braun gefärbten Säure. Die Ausbeute betrug nur wenige Hundertstel des angewandten Aldehydes. Das ungebundene Oel wurde mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt, wobei das darin enthaltene freie Aldehyd als Disulfitverbindung gefällt wurde. Durch Abfiltriren und Zersetzen mit Sodalösung konnte daraus ein Theil des Aldehydes wieder gewonnen werden. Bei weitem die grösste Menge des Oels bestand aus Condensationsprodukten des Oenanthols, welche nicht weiter untersucht wurden.

Zur Reinigung der Säure, besonders zum Beseitigen der Essigsäure, die sie enthält, wird sie am besten in das Calciumsalz übergeführt.

Calciumsalz.

Die rohe Säure wurde in Wasser vertheilt und durch Kochen mit kohlensaurem Calcium am Rückflusskühler neutralisirt. Der Ueberschuss an kohlensaurem Calcium wurde sodann abfiltrirt und durch mehrmaliges Aufkochen mit Wasser von löslichem Salz befreit. Das Filtrat wurde eingedampft und das abgeschiedene Salz in der nöthigen Menge siedenden Wassers aufgelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich das Calciumsalz in kleinen glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus.

Eine Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

0,1040 verloren bei 130° getrocknet 0,0137 H_2O und gaben 0,0355 $CaSO_4$.

Berechnet für: $(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$		Gefunden:
Ca	9,90	10,04
H_2O	13,36	13,16.

In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich, in absolutem Alkohol leicht löslich.

Durch Zersetzen der kalt gesättigten Lösung dieses Calciumsalzes mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether, wurde die freie Säure dargestellt. Dieselbe wurde über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0,2625 gaben 0,6630 CO_2 und 0,2376 H_2O.

Berechnet für: $C_9H_{16}O_2$		Gefunden:
C	69,23	68,87
H	10,25	10,07.

Die Säure stellt ein farbloses, klares, schwach talgartig riechendes Oel dar. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Sie konnte nicht fest erhalten werden; bei längerem Verweilen in einer Kältemischung wurde sie nur dickflüssiger. Da sie derselben Reihe wie die Undecylensäure angehört und neun Kohlenstoffatome enthält, wurde ihr der Name **Nonylensäure** gegeben.

Nonylensaures Silber.

Die kalt gesättigte Lösung des Calciumsalzes wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Der entstandene, flockige und weisse Niederschlag wurde abfiltrirt und so lange mit Wasser ausgewaschen als noch Calcium im Filtrat nachzuweisen war.

0,2178 gaben 0,3262 CO_2, 0,1106 H_2O und 0,0897 Ag.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_9 H_{15} O_2 Ag$		
C	41,06	40,82
H	5,70	5,63
Ag	41,06	41,18.

In siedendem Wasser ist das Salz unter Schwarzfärbung etwas löslich, krystallisirt aber aus dem Filtrat nicht. Am Lichte und über 60° erwärmt, schwärzt sich das trockne Salz ebenfalls.

Nonylensaures Baryum.

Chlorbaryum bewirkt in der wässerigen Lösung des Natriumsalzes einen weissen Niederschlag. Derselbe löst sich in Wasser beim Erwärmen auf, krystallisirt aber nicht beim Erkalten. Das Salz bleibt beim Verdunsten

der Lösung als amorphe Masse zurück. Aus Alkohol, in welchem das Salz löslich ist, krystallisirt es auch nicht.

0,1600 des im Exsiccator getrockneten Salzes gaben 0,0831 Ba SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_9\ H_{15}\ O_2)_2$ Ba		
Ba	30,65	30,53.

Das Bleisalz entsteht als weisser, voluminöser Niederschlag beim Fällen der Lösung des Calciumsalzes mit essigsaurem Blei. In Aether ist es sehr leicht löslich und bleibt nach Verdunsten desselben als farblose, durchsichtige und klebrige Masse zurück.

Verhalten der Nonylensäure gegen Bromwasserstoff.

Die aus reinem Calciumsalz gewonnene Säure wurde in einem Stöpselcylinder mit dem vier- bis fünffachen Volumen rauchender bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure unter guter Abkühlung versetzt. Die Säure wurde mehrere Stunden mit der Bromwasserstoffsäure, unter öfterem Schütteln, in Berührung gelassen. Das als dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Oel abgeschiedene Bromwasserstoffadditionsprodukt wurde sodann abgehoben und neben Schwefelsäure und Kalihydrat so lange stehen gelassen, bis keine Bromwasserstoffdämpfe mehr entwichen. Eine abgewogene Menge wurde mit Natriumamalgam behandelt, die Flüssigkeit angesäuert und mit salpetersaurem Silber gefällt. Die Analyse ergab, so genau es von einem Rohprodukt zu erwarten war, die Zusammensetzung der Bromnonylsäure:

0,3236 gaben 0,2510 Ag Br.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_9\ H_{17}\ O_2$ Br		
Br	33,75	33,00.

Das Bromwasserstoffadditionsprodukt löst sich in der Kälte in Sodalösung auf. Die klare, schwach gefärbte Lösung trübt sich aber schon bei gelindem Erwärmen, in Folge der Abscheidung eines auf Wasser schwimmenden und mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles. Dieses besteht, da die Säure ein β bromsubstitutionsprodukt ist,

$$C_6H_{13}—CH=CH—COOH+HBr = C_6H_{13}—CHBr—CH_2—COOH.$$

höchst wahrscheinlich aus einem Kohlenwasserstoff. Die β bromsubstitutionsprodukte der Fettsäuren zersetzen sich ja, wie bekannt, beim Erhitzen mit wässeriger Sodalösung, in Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure und Bromwasserstoff; so zersetzt sich z. B. die Bromhydrotiglinsäure fast quantitativ, in der Kälte mit Sodalösung behandelt, in Pseudobutylen, Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure:

$$CH_3—CHBr—CH\overset{CH_3}{\diagup}—COOH = CH_3—CH=CH—CH_3+CO_2+HBr.$$

Eine genaue Untersuchung des Oeles war aber der geringen Mengen wegen, die gewonnen wurden, nicht ausführbar.

Verhalten der Nonylensäure gegen Wasserstoff.

Um die Säure durch Wasserstoffanlagerung in die entsprechende Fettsäure überzuführen, wurde sie in Wasser vertheilt und nach und nach ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam zugefügt. Die Flüssigkeit wurde von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so dass sie immer nur schwach alkalisch blieb, und zugleich auf dem Wasserbade schwach erwärmt.

Das beim Ansäuern der vom Quecksilber abfiltrirten Lösung gefällte Oel wurde in Aether aufgenommen und abgehoben. Derselbe hinterliess, nach dem Abdestilliren, ein, durch seine physikalischen Eigenschaften von der Nonylensäure nicht zu unterscheidendes Oel.

Zur sicheren Feststellung der Identität dieser Säure mit der Nonylensäure wurde nun das für letztere charakteristiche Calciumsalz dargestellt. Dieses wurde durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Calcium, Abfiltriren des Ueberschusses an letzterem und Eindampfen der Lösung gewonnen. Das Salz krystallisirte beim Erkalten in der Form des nonylensauren Calciums aus und stimmte auch hinsichtlich des Calcium- und Wassergehaltes mit diesem überein:

0,2578 verloren bei Trocknen bei 135° 0,0343 H_2O und gaben 0,0853 $CaSO_4$.

	Berechnet für:	Gefunden:
$(C_9H_{15}O_2)_2Ca + 3H_2O$		
Ca	9,9	9,73
H_2O	13,37	13,30

Auch das Silbersalz, welches durch Fällen der Lösung des Calciumsalzes mit salpetersaurem Silber dargestellt wurde, stimmt mit dem nonylensauren Salz in seiner Zusammensetzung überein.

0,1661 des bei 90° getrockneten Salzes gaben 0,2509 CO_2 0,0895 H_2O und 0,0684 Ag.

Berechnet für:		Berechnet für:	Gefunden:
$C_9H_{17}O_2Ag$		$C_9H_{15}O_2Ag$	
C	40,75	41,06	41,19
H	6,42	5,70	5,98
Ag	40,75	41,06	41,18

Die Nonylensäure ist demnach nicht fähig, Wasserstoff anzulagern und so in die entsprechende Fettsäure übergeführt zu werden.

Die Reaktion von Perkin findet also mit den Aldehyden der Fettreihe bei Anwendung einbasischer Säuren, ebenso wie in der aromatischen Reihe, statt.

Die Nonylensäure entsteht auch beim Erhitzen des Gemisches von Oenanthol, essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid im Wasserbade. Die Ausbeute ist jedoch geringer als bei 170°.

Auch kann man das Essigsäureanhydrid durch reinen Eisessig ersetzen.

Erwähnen will ich noch, dass beim Erhitzen von Valeraldehyd mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid, ebenfalls eine ungesättigte Säure entsteht. Die Reaktion verläuft selbst schon bei niedrigerer Temperatur und liefert bessere Ausbeute. Ich konnte jedoch die Säure nicht rein genug erhalten, um sie eingehender zu studiren.

Es soll nun im zweiten Theil dieser Arbeit die Einwirkung von zweibasischen Säuren auf Fettaldehyde beschrieben werden.

Bei Anwendung von Benzaldehyd findet, wie oben erwähnt, die Condensation mit zweibasischen Säuren unter Wasseraustritt leicht statt. So erhielt Penfield[1] durch Erhitzen eines Gemisches von Benzaldehyd, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid, die Phenylhomoparaconsäure. Jayne[2] liess auf Benzaldehyd, bernsteinsaures Natrium einwirken und erhielt die Phenylparaconsäure. Endlich erhielt Stuart[3] durch Einwirkung

[1] Ann. d. Chem. 216, 119.
[2] Ann. d. Chem. 216, 100.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1486.

von malonsaurem Natrium auf Benzaldehyd, in Gegenwart von Eisessig, die ungesättigte zweibasische Säure

$$C_6H_5 - CH = C\begin{matrix}CO - OH \\ CO - OH.\end{matrix}$$

Die Reaktion findet selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Dieselbe Säure wurde zu gleicher Zeit von Claisen und Crismer[1] dargestellt und genau untersucht. Sie bezeichneten die Säure als Benzalmalonsäure.

II.

Einwirkung von bernsteinsaurem Natrium auf Oenanthol in Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Ein Gemisch von Oenanthol, Essigsäureanhydrid und bei 150° sorgfältig getrocknetem bernsteinsaurem Natrium, im Verhältniss der Moleculargewichte, wurde in einem geräumigen, mit einer langen Glasröhre versehenen Kolben auf 110° bis 120° während 20 Stunden erhitzt. Die Masse bräunte sich nach einiger Zeit und nahm eine zähe Beschaffenheit an; zugleich fand Kohlensäureentwickelung statt. Bei mehrtägigem Erhitzen des Gemisches im Wasserbad in zugeschmolzenen Röhren wird die Masse nur schwach braun und die Röhren zeigen beim Oeffnen nur sehr schwachen Druck. Die Ausbeute ist in beiden Fällen fast dieselbe, so dass die Darstellung im Kolben, der grösseren Einfachheit halber, der zweiten vorzuziehen ist.

Die gebildete Säure wurde nun auf folgende Weise gewonnen: Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser versetzt, wobei sich eine dunkelbraune Oelschicht abschied und das überschüssige bernsteinsaure Natrium auflöste. Die Oelschicht wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether

[1] Ann. d. Chem. 218, 129.

von der wässerigen Lösung getrennt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde das Oel behufs Neutralisation der darin enthaltenen Säure mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt. Das sich dabei indifferent verhaltende Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdestilliren desselben mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium geschüttelt. Es wurde nur ein geringer Theil des angewandten Oenanthols wieder gewonnen, da sich dasselbe zum Theil mit dem Natriumsalz zu einer Säure vereinigt, zum Theil aber condensirt hatte. Die Condensationsprodukte wurden nicht näher untersucht.

Die alkalische, schwach gelb gefärbte wässerige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die Säure zum Theil in Krystallnadeln, zum Theil als schnell erstarrendes Oel aus. Sie wurde abgesaugt und die Mutterlauge mit Aether ausgeschüttelt, wobei noch eine geringe Menge Säure erhalten wurde.

Die rohe gelb gefärbte Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; mit Wasser erhitzt, schmilzt sie und löst sich dann auf, während die theerigen Produkte, die die Gelbfärbung bewirken, sich zu Klumpen zusammenballen und abfiltrirt werden können. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich die Säure als Oel ab, welches beim Stehen der Flüssigkeit im Kühlen zu kleinen Nadeln erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser lag der Schmelzpunkt bei 89°. Bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung an der Luft kann die Säure in langen dünnen Nadeln erhalten werden, die nach dem Trocknen zwischen Filtrirpapier, eine weisse seidenglänzende Masse bilden.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Alkohol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, ist die Säure leicht lös-

lich. Diese Lösungsmittel eignen sich aber zur Reinigung der rohen Säure nicht, weil sich die theerigen Produkte, die die Säure verunreinigen, auch darin auflösen.

Eine Verbrennung der bei 100° getrockneten Säure ergab die empirische Zusammensetzung $C_{11}\ H_{18}\ O_4$.

0,3001 gaben 0,6764 CO_2 und 0,2261 H_2O.

	Berechnet für: $C_{11}\ H_{18}\ O_4$	Gefunden:
C	61,68	61,45
H	8,41	8,36

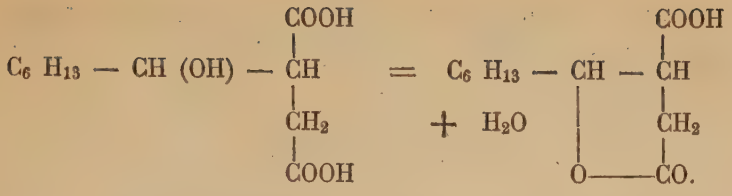
Die Oxysäure, welcher die Zusammensetzung $C_{11}\ H_{20}\ O_5$ zukommen würde, wie folgende Gleichungen zeigen, entsteht also nicht bei der Temperatur, bei welcher die Reaktion ausgeführt wurde,

$$C_6\ H_{13} - CHO + \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} = C_6\ H_{13} - CH\ (OH) - \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$$

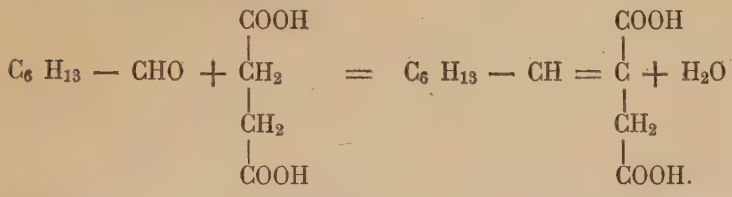
sondern wird gleich unter Wasserabspaltung zersetzt.

Die gefundene empirische Zusammensetzung $C_{11}\ H_{18}\ O_4$ der Säure gab aber keinen Aufschluss über deren Constitution, da die Reaktion auf zweierlei Weise vor sich gehen konnte unter jedesmaliger Bildung einer Säure $C_{11}\ H_{18}\ O_4$:

1. Es bildet sich zuerst die unbeständige Oxysäure, wie durch obige Formel versinnlicht wird; diese spaltet ein Molekül Wasser ab und geht in die entsprechende Lactonsäure über:

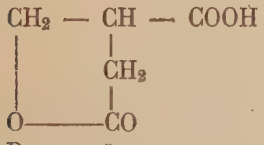


2. Das Sauerstoffatom des Oenanthols verbindet sich mit den beiden Wasserstoffatomen einer CH_2 gruppe und tritt als Wasser aus, während eine zweibasische ungesättigte Säure entsteht:

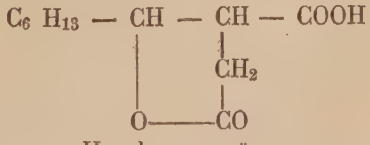


Um nun zu entscheiden, welche der beiden Constitutionen der Säure zukomme, wurden die Salze dargestellt. Aus der Lactonsäure mussten die einbasischen $C_{11}\ H_{17}\ O_4\ M$ (M = einwerthiges Metall) und die zweibasischen oxysauren Salze $C_{11}\ H_{18}\ O_5\ M_2$ erhalten werden, während die ungesättigte Säure die sauren Salze $C_{11}\ H_{17}\ O_4\ M$ und die neutralen Salze $C_{11}\ H_{16}\ O_4\ M_2$ liefern musste. In der That verhält sich nun die Säure wie die Lactonsäure, indem sie die lactonsauren und die oxysauren Salze gibt.

Da sie eigentlich eine Paraconsäure ist, in welcher für ein Wasserstoffatom die Gruppe $C_6\ H_{13}$ Hexyl eingetreten ist, so möge sie **Hexylparaconsäure** genannt werden:



Paraconsäure.



Hexylparaconsäure.

Diese Oxysäure wird dem entsprechend als **Hexitamalsäure** bezeichnet werden.

Lactonsaure Salze.

$C_{11}\ H_{17}\ O_4\ M.$

Hexylparaconsaures Silber.

Die Säure wurde in der Kälte mit einer verdünnten wässerigen Ammoniaklösung neutralisirt unter Vermeidung jedes Ueberschusses an Ammoniak. Die filtrirte neutral reagirende Lösung des Ammoniumsalzes wurde sodann bei gewöhnlicher Temperatur mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber gefällt. Der entstandene flockige, weisse Niederschlag wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Auspressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge völlig befreit. Das Salz wurde sodann in der nöthigen Menge siedenden Wassers gelöst; aus der filtrirten Lösung krystallisirte es beim Erkalten in weissen, glänzenden Nädelchen. Dieselben wurden ein zweites Mal aus Wasser krystallisirt und analysirt.

0,2800 des bei 90° getrockneten Salzes gaben 0,4253 CO_2, 0,1307 H_2O und 0,0946 Ag.

Berechnet für: $C_{11}\ H_{17}\ O_4\ Ag$		Gefunden:
C	41,12	41,42
H	5,29	5,18
Ag	33,64	33,78

Das Salz ist sehr beständig, schwärzt sich nicht am Licht und nur bei längerem Kochen mit Wasser.

Hexylparaconsaures Calcium.

Eine kalt gesättigte Lösung der Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch längeres Schütteln mit kohlensaurem Calcium neutralisirt. Der Ueberschuss an kohlensaurem Calcium wurde sodann abfiltrirt und die Lösung zum Entfernen etwa noch vorhandener freier Säure mit Aether ausgeschüttelt.

Beim Eindampfen der Lösung schied sich ein in heissem Wasser schwerlösliches Salz aus, welches abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrat krystallisirte beim Erkalten das lactonsaure Calciumsalz in Nadeln heraus und wurde ein zweites Mal aus Wasser umkrystallisirt.

I. 0,3628 des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0245 H_2O und gaben 0,0981 Ca SO_4.

II. 0,1921 bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0556 Ca SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:	
$(C_{11}\ H_{17}\ O_4)_2$ Ca		I.	II.
Ca	8,58	8,53	8,51

Berechnet für:

$(C_{11}\ H_{17}\ O_4)_2$ Ca + 2 H_2O

H_2O — 7,17 6,75.

Das Salz ist in heissem Wasser sehr leicht löslich.

Oxysaure Salze.

$C_{11}\ H_{18}\ O_5\ M_2$.

Hexitamalsaures Baryum.

Die concentrirte wässerige Lösung der Säure wurde in der Siedehitze mit einer frisch bereiteten Lösung von reinem Barythydrat gefällt. Es entstand ein weisser, flockiger, voluminöser Niederschlag, der, nachdem die

Flüssigkeit einen Augenblick noch im Sieden erhalten worden war, abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde.

I. 0,2134 des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1353 Ba SO_4.

II. 0,2797 des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,1758 Ba SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_{11} H_{18} O_5 Ba		I.	II.
Ba	37,32	37,27	36,95.

In heissem Wasser ist das Salz schwerer löslich als in kaltem. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol gefällt. Es kann auch durch Neutralisation der Säure in der Hitze mit Ammoniak und Fällen der so erhaltenen Lösung des oxysauren Ammoniumsalzes (in der Kälte bildet sich nur das lactonsaure Ammoniumsalz) mit Chlorbaryum erhalten werden.

Hexitamalsaures Silber.

Das oxysaure Silbersalz wurde durch Fällen der Lösung des entsprechenden Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber dargestellt. Der entstandene weisse Niederschlag wurde abfiltrirt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen bis kein Baryum mehr im Filtrat nachzuweisen war.

I. 0,2541 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1229 Ag.

II. 0,3959 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,4319 CO_2, 0,1468 H_2O und 0,1915 Ag.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_{11} H_{18} O_5 Ag_2		I.	II.
C	29,59	—	29,75
H	4,03	—	4,11
Ag	48,43	48,36	48,37.

In siedendem Wasser ist das Salz fast unlöslich. Am Licht und beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Schwarzfärbung.

Hexitamalsaures Calcium.

Das oxysaure Calciumsalz bildet sich zugleich mit dem lactonsauren beim Neutralisiren der wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Calcium in der Kälte. Die vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirte und durch Ausschütteln mit Aether von nicht gebundener Säure befreite Flüssigkeit, wurde eingedampft.

Dabei schied sich das oxysaure Calciumsalz ab, während das lactonsaure in Lösung blieb. Das abgeschiedene Salz wurde abfiltrirt und in der nöthigen Menge kalten Wassers aufgelöst. Durch Erhitzen der filtrirten Lösung bis nahe zum Sieden wurde das Salz ein zweites Mal abgeschieden und sodann abfiltrirt.

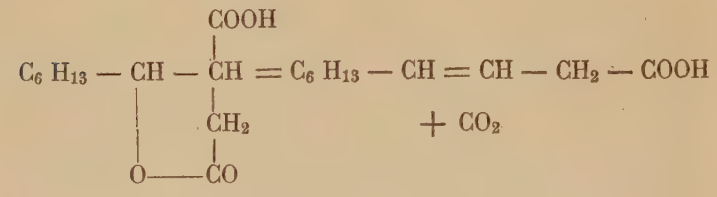
I. 0,1325 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0657 Ca SO_4.

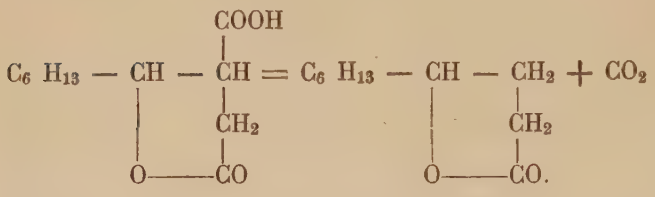
II. 0,2518 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1250 Ca SO_4.

III. 0,2548 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1268 Ca SO_4.

Berechnet für :		Gefunden :		
C_{11} H_{18} O_5 Ca		I.	II.	III.
Ca	14,81	14,58	14,59	14,63.

Die Hexylparaconsäure verhält sich auch bei der trockenen Destillation wie eine Lactonsäure, indem sie in doppelter Weise Kohlensäure abzuspalten vermag, unter gleichzeitiger Bildung einer ungesättigten Säure und des damit isomeren Lactons:





Verhalten der Hexylparaconsäure bei der trockenen Destillation.

Wird die sorgfältig getrocknete Säure aus einem kleinen Fraktionnirkölbchen destillirt, so schmilzt sie zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen roth färbt und reichlich Kohlensäure entwickelt. Das Thermometer steigt bis gegen 300° und es destillirt ein gelblich gefärbtes Oel über. Im Destillationskolben bleibt eine geringe Menge Kohle zurück.

Das Destillat wurde zur Neutralisation der darin enthaltenen Säure mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natrium geschüttelt und das indifferente Oel mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren desselben wurde das zurückbleibende Oel mit einer wässerigen Lösung von reinem Barythydrat 20 Minuten lang

am Rückflusskühler gekocht. Der grösste Theil des Oeles blieb dabei ungelöst und wurde durch Ausschütteln mit Aether beseitigt. Aus der wässerigen Lösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Barythydrat gefällt und die vom kohlensauren Baryum abfiltrirte Lösung zur Trockne eingedampft. Es blieb ein gummiartiges, schwach gelbgefärbtes Salz zurück, welches in heissem absolutem Alkohol gelöst wurde, wobei wenig kohlensaures Baryum zurückblieb. Das nach dem Verdunsten des Alkohols im Exsiccator getrocknete Salz zeigte die Zusammensetzung des dem Lacton entsprechenden oxysauren Baryumsalzes:

0,1648 gaben 0,0748 Ba SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{10}\ H_{19}\ O_3)_2\ Ba$		
Ba	26,81	26,68.

Das Lacton entsteht jedoch nur in ganz untergeordneter Menge bei der Destillation der Säure.

Es möge **Decylacton** oder Hexylbutyrolacton genannt werden.

Zur Gewinnung der gleichzeitig gebildeten isomeren Säure wurde die, durch Schütteln des Destillats mit Sodalösung gewonnene, alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert und die dabei gefällte ölige Säure mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Zur Reinigung wurde die Säure in das Baryumsalz übergeführt.

Baryumsalz.

Die in Wasser vertheilte ölige Säure wurde durch Kochen mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Das überschüssige kohlensaure Baryum wurde abfiltrirt, die Lösung stark eingedampft und das abgeschiedene Salz in der zur

Lösung nöthigen Quantität siedenden Wassers aufgelöst. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte das Salz in Nädelchen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser analysirt wurden:

0,1843 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0905 Ba SO_4.

0,2070 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1016 Ba SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:	
$(C_{10}\ H_{17}\ O_2)_2$ Ba		I.	II.
Ba	28,84	28,86	28,84.

Das Salz ist sehr schwer löslich, so dass es einer grossen Menge Wassers zum Umkrystallisiren bedarf. Es entsteht desshalb als weisser Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Chlorbaryum. In Alkohol ist es ebenso schwer löslich, krystallisirt aber daraus nicht so gut, wie aus Wasser.

Die Säure wurde durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Nach dem Verdunsten hinterliess der Aether ein klares farbloses und geruchloses Oel, welches über Chlorcalcium getrocknet wurde.

0,3015 gaben 0,7779 CO_2 und 0,2800 H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{10}\ H_{18}\ O_2$		
C	70,58	70,36
H	10,58	10,31.

In eine Kältemischung gebracht, erstarrte die Säure zwischen — 4° und — 5° und schmolz erst bei 10° wieder. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig und in Wasser wenig löslich. Da sie das nächst höhere Homolog der Nonylensäure ist, so möge sie **Decylensäure** genannt werden.

Decylensaures Silber.

Dasselbe wurde durch Fällen einer kalt gesättigten Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber dargestellt. Der gebildete weisse Niederschlag wurde abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen.

0,1812 des bei 90° getrockneten Salzes gaben 0,0709 Ag.
0,2427 des bei 90° getrockneten Salzes gaben 0,3864 CO_2, 0,1305 H_2O und 0,0952 Ag.

Berechnet für: $C_{10}\ H_{17}\ O_2\ Ag$		Gefunden: I.	II.
C	43,32	—	43,42
H	6,13	—	5,97
Ag	38,98	39,12	39,22

In heissem Wasser ist das Salz wenig löslich und krystallisirt beim Erkalten nicht.

Decylensaures Calcium.

Die aus reinem Baryumsalz gewonnene Säure wurde durch Versetzen mit Ammoniak in das Ammoniumsalz übergeführt und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorcalcium gefällt.

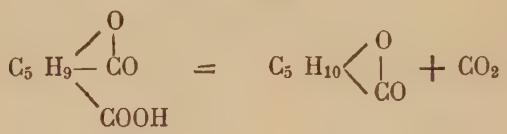
0,1351 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0480 $Ca\ SO_4$.

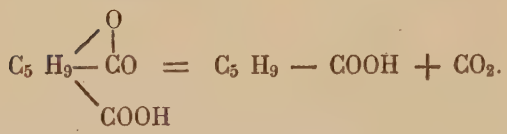
Berechnet für: $(C_{10}\ H_{17}\ O_2)_2\ Ca$		Gefunden:
Ca	10,58	10,44.

Das Salz ist in Wasser schwer löslich; beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Exsiccator setzte es sich in undeutlichen Krystallwärzchen ab.

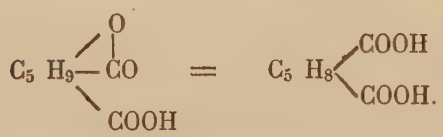
Das Bleisalz, welches durch Fällen der Lösung des Baryumsalzes mit essigsaurem Blei dargestellt wurde, ist in Aether leicht löslich.

Die Hexylparaconsäure zersetzt sich also bei der trockenen Destillation, wie alle bis jetzt dargestellten Lactonsäuren. So zeigte Geisler[1], dass die Terebinsäure bei der trockenen Destillation in doppelter Weise Kohlensäure abspaltet, indem aus ihr Brenzterebinsäure und das isomere Isocaprolacton entstehen.

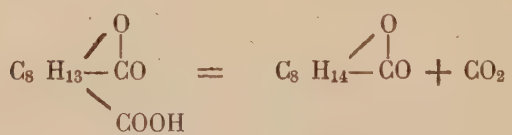




Ferner entsteht daneben, durch moleculare Umwandlung, die ungesättigte zweibasische Teraconsäure:

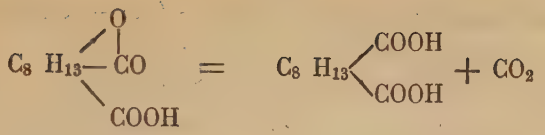


Woringer[2] studirte die Zersetzung der Camphansäure bei der trockenen Destillation und wies nach, dass dabei eine ungesättigte Säure, die Lauronolsäure und das damit isomere Campholacton entstehen.



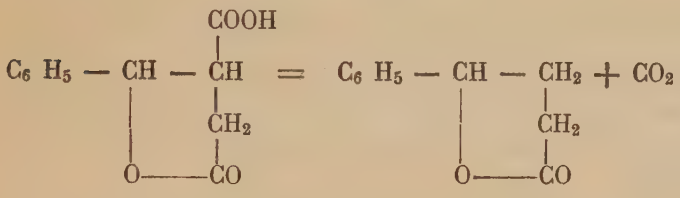
Camphansäure. Campholacton.

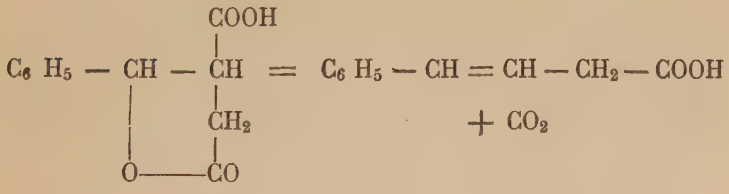
[1] Ann. d. Chem. 208, 37.
[2] Inaugural-Dissertation. Strassburg 1883.



Camphansäure. Lauronolsäure.

Die grösste Aehnlichkeit zeigt aber die Hexylparaconsäure mit der von Jayne[1] dargestellten Phenylparaconsäure, die sich bei der Destillation in Phenylbutyrolacton und Isophenylcrotonsäure spaltet :





Da sich das Decylacton bei der trockenen Destillation nur in sehr geringer Menge bildet, dagegen die ungesättigte Säure in reichlicher Menge entsteht, versuchte ich durch Zersetzung des Bromwasserstoffadditionsproduktes derselben das Lacton in grösserer Menge zu gewinnen.

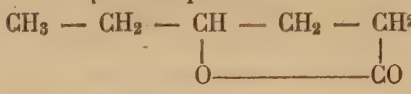
So entsteht z. B. aus der γ-Bromcapronsäure durch Zersetzung mittelst Sodalösung das Caprolacton[2] :

[1] Ann. d. Chem. 216, 97.

[2] Ann. 208, 55.

$CH_3 - CH_2 - CH\,Br - CH_2 - CH_2 - COOH =$

γ-bromcapronsäure.



Caprolacton.

Auf dieselbe Weise sind seitdem mehrere Lactone dargestellt worden.

Verhalten der Decylensäure gegen Bromwasserstoff.

Die Säure wurde in einem Stöpselcylinder mit dem vier- bis fünffachen Volumen Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) unter guter Abkühlung versetzt und damit mehrere Stunden unter öfterem Schütteln in Berührung gelassen.

Die abgeschiedene Oelschicht wurde sodann abgehoben und neben Schwefelsäure und Kalihydrat stehen gelassen.

Eine Analyse des so gewonnenen Bromwasserstoff-additionsproduktes ergab mit hinreichender Genauigkeit die erwartete Zusammensetzung der Bromdecylsäure:

0,6204 gaben 0,4540 Ag Br.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{10}\,H_{19}\,Br\,O_2$		
Br	31,87	31,13

Die Bromdecylsäure stellt ein schwach gelb gefärbtes, in Wasser untersinkendes Oel dar.

Decylacton.

(Hexylbutyrolacton.)

Versetzt man die Bromdecylsäure mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natrium, so sinkt sie erst zu Boden des Gefässes und löst sich dann beim

Schütteln nach und nach auf. Lässt man die klare Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet bald die Zersetzung statt; die Lösung trübt sich unter Abscheidung eines auf Wasser schwimmenden, schwach röthlich gefärbten Oeles. Erhitzt man die klare Lösung nur sehr gelinde, so findet die Zersetzung augenblicklich statt. Das abgeschiedene Oel wurde durch kräftiges Schütteln mit einem Körnchen wasserfreien kohlensauren Kaliums entwässert und aus einer kleinen Kugel destillirt.

Das Oel destillirte constant bei 281° (uncorrigirt) und ergab beim Verbrennen die Zusammensetzung des Lactons:

0,2610 gaben 0,6736 CO_2 und 0,2469 H_2O.

Berechnet für: C_{10} H_{18} O_2		Gefunden:
C	70,58	70,38
H	10,58	10,51

Es ist in heissem Wasser wenig löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Oeltröpfchen aus.

Bei längerem Stehen in einer Kältemischung wurde es dickflüssig, konnte aber nicht fest erhalten werden. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig und besitzt, besonders beim Erwärmen, einen charakteristischen seifenartigen Geruch.

Verhalten der Decylensäure gegen verdünnte Schwefelsäure.

Wie neuere Versuche von Fittig und Erdmann[1] gezeigt haben, gehen die ungesättigten Säuren, in denen die doppelte Bindung sich zwischen dem in β- und dem in γ-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom befindet,

[1] Fittig, Ber. XVI, 373.

durch kurzes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in die isomeren Lactone über.

Dieselben Versuche wurden nun mit der Decylensäure ausgeführt.

Die Säure wurde mit Schwefelsäure, die mit ihrem fünffachen Gewicht Wasser verdünnt war, versetzt und kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Die Lösung, die sich dabei schwach bräunte, wurde nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt und das so gewonnene Oel mit Sodalösung versetzt. Dabei löste sich die unveränderte Säure auf, während das gebildete Lacton ungelöst blieb.

Die Ausbeute an Lacton betrug zwischen 30 und 40 % der angewandten ungesättigten Säure.

Da das Bromwasserstoffadditionsprodukt beim Zersetzen mit Sodalösung das Lacton fast quantitativ liefert, indem nur ganz geringe Mengen ungesättigter Säure regenerirt werden, so ist diese Darstellungsweise des Lactons der zweiten mit Schwefelsäure weit vorzuziehen.

Verhalten der Decylensäure gegen Brom.

Die Säure wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und die zur Bildung eines Dibromadditionsproduktes berechnete, in Schwefelkohlenstoff gelöste Menge Brom, in kleinen Portionen und unter guter Abkühlung zugesetzt.

Die beim Zufügen von Brom entstehende rothe Färbung der Flüssigkeit verschwand sehr schnell beim Umschütteln im Anfang der Operation, langsamer gegen Ende. Nach dem Verdunsten im Vacuum hinterliess der Schwefelkohlenstoff ein schwach gelb gefärbtes dickflüssiges Oel. Während der Operation hatte sehr schwache Bromwasserstoffentwickelung stattgefunden.

Eine Brombestimmung fiel jedoch zu niedrig aus

0,6249 gaben 0,6920 Ag Br.

Berechnet für: C_{10} H_{18} Br_2 O_2		Gefunden:
Br	48,48	47,12

Da das Produkt nicht gereinigt werden konnte, musste auf bessere Resultate verzichtet werden.

Oxysäure.

(Oxydecylsäure.)

Die Lösung des aus dem Lacton durch Kochen mit Barythydrat entstehenden Baryumsalzes wurde unter Abkühlung in Eiswasser mit einer zur vollständigen Zersetzung des Salzes unzureichenden Menge verdünnter Salzsäure versetzt. Es wurde dadurch ein farbloses Oel gefällt, welches beim Umrühren der Flüssigkeit nicht erstarrte. Nach dem Verdünnen mit einigen Tropfen Aether wurde das Oel abgehoben.

Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten an einem kühlen Orte ein schwach nach Lacton riechendes Oel, welches nach einiger Zeit fast vollständig zu einer Krystallmasse erstarrte.

Diese Krystalle stellen offenbar die Oxysäure dar, denn sie lösten sich in kohlensaurem Natrium unter Zurücklassung von nur sehr geringen Mengen Oels. Beim Erwärmen mit einigen Tropfen Salzsäure gehen sie sofort in Lacton über.

Ueber Schwefelsäure aufbewahrt, gehen die Krystalle ebenfalls nach drei bis vier Tagen vollständig in Lacton über. Da sie in reinem Zustande nicht erhalten werden konnten, musste auf eine Analyse verzichtet werden.

Oxydecylsaures Baryum.

Das Baryumsalz wurde durch kurzes Kochen des Lactons mit Barythydrat gewonnen. Wird die Lösung nach dem Entfernen des überschüssigen Baryums durch Einleiten von Kohlensäure und Abfiltriren des gefällten kohlensauren Baryums zur Trockene eingedampft, so bleibt das Salz als gelbe gummiartige Masse zurück, welche im Exsiccator nach und nach brüchig wird.

In heissem Alkohol ist es löslich, scheidet sich aber beim Erkalten der Lösung pulverig ab.

Lässt man dagegen die wässerige Lösung des Salzes neben Schwefelsäure langsam verdunsten, so scheiden sich sternförmige Aggregate von kleinen rhombischen gut ausgebildeten Tafeln aus. Dieselben wurden zwischen Filtrirpapier getrocknet und analysirt:

0,2294 verloren bei 100° 0,008 H_2O und gaben 0,0999 Ba SO_4.

	Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{10}\ H_{19}\ O_3)_2\ Ba + H_2O$		
Ba	25,89	25,60
H_2O	3,40	3,48

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade zersetzt sich dieses Salz, wie die Baryumsalze der meisten γ-Oxysäuren, unter Abscheidung von kohlensaurem Baryum.

Oxydecylsaures Silber.

Das Silbersalz wurde durch Fällen der kalt gesättigten Lösung des Baryumsalzes mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber dargestellt. Der entstandene weisse Niederschlag wurde abfiltrirt und durch

Auspressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit. Er wurde sodann in der nöthigen Menge siedenden Wassers aufgelöst und krystallisirte beim Erkalten der filtrirten Lösung in kleinen Nadeln aus. Dieselben wurden ein zweites Mal aus Wasser umkrystallisirt.

0,1748 des lufttrockenen Salzes gaben 0,2628 CO_2, 0,1017 H_2O und 0,0643 Ag.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$(C_{10}\ H_{19}\ O_3)\ Ag$	
C	40,67	41,00
H	6,44	6,46
Ag	36,61	36,78

Das Salz löst sich ziemlich schwer in heissem Wasser. Am Licht und bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Schwarzfärbung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen.

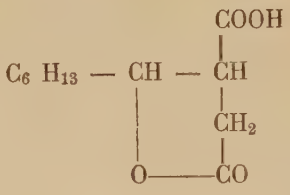
I. Durch Einwirkung von essigsaurem Natrium auf Oenanthol entsteht eine ungesättigte, der Acrylsäurereihe angehörende Säure, die Nonylensäure.

$$C_6\ H_{13} - CH = CH - COOH.$$

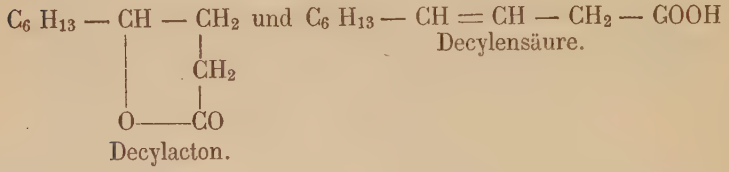
Dieselbe verbindet sich mit Bromwasserstoff zu einer β-bromsubstituirten Fettsäure, ist dagegen nicht fähig, Wasserstoff im Entstehungszustande aufzunehmen und so in die entsprechende Fettsäure überzugehen.

Die Bildung dieser Säure ist der von Zimmtsäure aus Benzaldehyd und essigsaurem Natrium vollkommen analog.

II. Durch Einwirkung von bernsteinsaurem Natrium auf Oenanthol entsteht eine Lactonsäure, die Hexylparaconsäure.



Diese spaltet bei der trockenen Destillation in doppelter Weise Kohlensäure ab, indem Decylacton und die isomere Decylensäure entstehen:



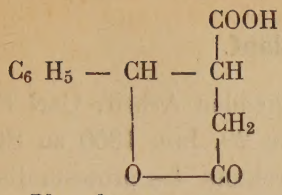
Die Decylensäure verbindet sich mit Bromwasserstoff zu γ-Bromdecylsäure. Durch Behandeln mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natrium geht diese quantitativ in das isomere Lacton über.

Die Decylensäure verbindet sich endlich mit Brom zu Dibromdecylsäure.

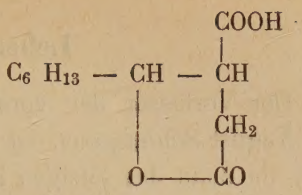
Ich mache hier noch einmal auf die grosse Aehnlichkeit aufmerksam, welche die Hexylparaconsäure mit der von Jayne dargestellten Phenylparaconsäure zeigt.

Wie die erste aus Oenanthol und bernsteinsaurem Natrium entsteht, so bildet sich die zweite aus Benzaldehyd und bernsteinsaurem Natrium.

Die Constitution dieser beiden Säuren ist daher vollkommen analog:



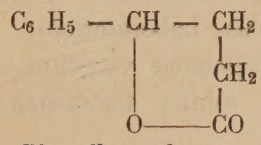
Phenylparaconsäure.



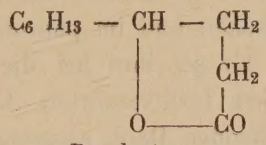
Hexylparaconsäure.

Das ganz ähnliche Verhalten beider Säuren bei der trockenen Destillation ist schon oben hervorgehoben worden.

Das Bromwasserstoffadditionsprodukt der Isophenylcrotonsäure, welche durch Destillation der Phenylparaconsäure entsteht, liefert durch Behandlung mit Sodalösung das Phenylbutyrolacton. Ganz ebenso entsteht aus dem Bromwasserstoffadditionsprodukt der Decylensäure das Decylacton.



Phenylbutyrolacton.



Decylacton.

Lebenslauf.

Der Verfasser der vorstehenden Arbeit, Carl Friedrich August Schneegans, ist am 20. Juni 1860 zu Strassburg als Sohn des jetzigen Direktors des protestantischen Gymnasiums geboren. In diese Anstalt trat er am 1. October 1865 ein und verliess dieselbe als Abiturient im Jahre 1877, nachdem er in Folge seiner Neigung zum Studium der Naturwissenschaften, von Secunda an, das mit der Anstalt verbundene Realgymnasium besucht hatte.

Er widmete sich nun der Pharmacie. Nach Absolvirung seiner Conditionszeit beschäftigte er sich eingehender mit Chemie. Er besuchte die Vorlesungen der Herren Professoren de Bary, Fittig, Flückiger, Groth, Kundt, Kohlrausch, Rose, Schmidt, Schultz und Zacharias, und arbeitete daneben im chemischen, im physikalischen und im pharmaceutischen Laboratorium.

Es sei ihm bei dieser Gelegenheit vergönnt, allen seinen hochverehrten Lehrern seinen herzlichen und bleibenden Dank auszusprechen.